

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

007662697 **Image available**

WPI Acc No: 1988-296629/ 198842

XRAM Acc No: C88-131718

XRPX Acc No: N88-224928

Static latent image developing toner - contains basic organic acid metal complex

Patent Assignee: KONISHIROKU PHOTO IND CO LTD (KONS)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 63217362	A	19880909	JP 8752433	A	19870305	198842 B

Priority Applications (No Type Date): JP 8752433 A 19870305

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 63217362	A	12		

Abstract (Basic): JP 63217362 A

The toner comprises a main component polymer with a mol. wt. distribution of 2 gps. of high and low mol. wt. components, wherein the lower component contains a carboxylic rad. and is crosslinked via polyvalent metal ion and further contains a basic organic acid metal complex which gives a negative charge to the toner particle resin..

C1.2 basic organic metal complex is a cpd. of formula (I), where X is a neutral ligand. O-Y-OCO=2 seat-ligand introduced from salicylic acid or oxynaphthoeic acid. M(+p) is centre metal ion of +p valency. m,n are coordination number. Z is pair ion group to neutralise the complex ion. Example of (I) is of formula (II).

USE/ADVANTAGE - Prod. shows good low temp. fixing ability and resistance to off-set, and graininess. In the developing characteristics, increase of charge amt. is fast and charge distribution is narrow.

0/0

Title Terms: STATIC; LATENT; IMAGE; DEVELOP; TONER; CONTAIN; BASIC; ORGANIC ; ACID; METAL; COMPLEX

Derwent Class: A89; E12; G08; P84; S06

International Patent Class (Additional): G03G-009/08

File Segment: CPI; EPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): A08-C09; A08-D05; A12-L05C2; E05-L03A; G06-G05

Manual Codes (EPI/S-X): S06-A04C1

Plasdoc Codes (KS): 3173 0218 0231 2020 2300 2541 2585 2586 2808

Polymer Fragment Codes (PF):

001 014 04- 040 231 24- 341 393 473 48- 575 582 583 589 590 658 659 725

Chemical Fragment Codes (M3):

01 A212 A313 A350 A422 A424 A425 A426 A427 A428 A429 A430 A540 A542
A546 A548 A674 A678 A679 A960 C710 D011 D023 D200 E100 G011 G017
G021 G022 G029 G100 G221 H181 H201 H4 H401 H441 H602 H641 H8 J0 J1
J131 M210 M212 M214 M220 M221 M231 M232 M233 M240 M273 M280 M281
M282 M320 M411 M510 M511 M520 M530 M531 M540 M630 M781 M903 Q348
R043

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-217362

⑬ Int.Cl.⁴

G 03 G 9/08

識別記号

3 2 1
3 4 6

庁内整理番号

7265-2H
7265-2H

⑭ 公開 昭和63年(1988)9月9日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全12頁)

⑮ 発明の名称 塩基性有機酸金属錯体を含有する静電潜像現像トナー

⑯ 特 願 昭62-52433

⑰ 出 願 昭62(1987)3月5日

⑱ 発 明 者 奥 山 雄 毅 東京都八王子市石川町2970番地 小西六写真工業株式会社
内
⑱ 発 明 者 池 内 寛 東京都八王子市石川町2970番地 小西六写真工業株式会社
内
⑱ 発 明 者 松 原 昭 年 東京都八王子市石川町2970番地 小西六写真工業株式会社
内
⑱ 発 明 者 新 井 光 隆 東京都八王子市石川町2970番地 小西六写真工業株式会社
内
⑲ 出 願 人 コニカ株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

明 細 書

1. 発明の名称

塩基性有機酸金属錯体を含有する
静電潜像現像トナー

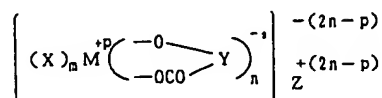
2. 特許請求の範囲

(1) 静電潜像現像剤に於て、トナー粒子樹脂の
主成分重合体が低分子量成分と高分子量成分の
2群に分たれる分子量分布を有し、少くとも前
記低分子量成分の重合体はカルボキシ基を含み
多価金属イオンを介して架橋されており、更に
トナー粒子樹脂に帯電序列に於て負電荷を与え
る塩基性有機酸金属錯体を含有することを特徴
とする静電潜像現像トナー。

(2) 前記塩基性有機酸金属錯体が下記一般式

(I) で表される化合物であることを特徴とす
る特許請求の範囲第1項記載の静電潜像現像ト
ナー。

一般式(I)



[式中、Xは中性配位子、-O-Y-OCO-はサ
リチル酸またはオキシナフトエ酸から導かれる二
座配位子、 M^{+p} は+p価の中心金属イオンであり、
 m, n は配位数を表し且つ $m+n$ は M^{+p} の配位座数を
満足させて定められる整数である。Zは前記錯体
イオンを中和させる対イオン群である。]

(3) 前記塩基性有機酸金属錯体が400~700nmの
波長領域での吸光度が0.4以下であることを特
徴とする特許請求の範囲第1項または第2項記
載の静電潜像現像トナー。

3. 発明の詳細な説明

【産業上の利用分野】

本発明は静電潜像の現像に用いる現像剤に関し、
特に乾式電子写真法に於る現像剤のトナーに関す
る。

【従来技術】

電子写真法に於て感光体上の静電潜像を現像し
トナー像を形成する現像剤としては、トナー自身
に磁性を与えてキャリア不要とした一成分系現像

剤或は実質上非磁性のトナーと磁性キャリアから成る二成分系現像剤がある。該トナーには潜像の有する静電荷の極性に依じて正、負の電荷が付与される。

一成分系現像剤は現像剤の管理が簡便である。他方二成分系では摩擦帯電の制御が容易であり、また現像性がよく、更にトナーに任意の色を与えることができるのでカラー電子写真には必須のものである。

このような現像剤に於て、解像力、階調再現性或はその他画質の向上を図るため、トナー及びキャリアの粒径を小ならしめる試みがなされている。例えば特開昭59-222847号、同59-222851号、同59-223467号等には粒径 $20\mu\text{m}$ 以下のトナー粒子、 $50\mu\text{m}$ 以下のキャリア粒子を組合せて非接触現像する技術が述べられている。

しかしながら粒径を小さくすると、現像特性に根幹的影響を与える摩擦帯電性が劣化し、それに伴い各種の不都合が起り易い。

従来に於てもトナーの帯電性不足は屢々問題に

他方最近に於ては前記現像に於る現像特性が問題にされると同時に定着に於る定着特性に対する要求が厳しくなつて来ている。

即ち、(イ) 複写機の過熱劣化を抑制すること、(ロ) 感光体の熱劣化を防止すること、(ハ) 定着器を作動せしめてから熱ローラが定着可能な温度にまで上昇するのに要するウォームアップタイムを短くすること、(ニ) 転写紙へ熱が吸収されることによる熱ローラの温度低下を小さくして多数回に亘る連続コピーを可能にすること、(ホ) 熱的な安全性を高くすること、などの要請から、定着用ヒータの消費電力を低減させて熱ローラの温度をより低くした状態で定着処理を可能にすることが強く要求されている。従つてトナーにおいても低温定着性の良好なものであることが必要とされる。

更に現像、定着に到るまでの、及び該工程中の現像剤もしくはトナー自身の物性的な粒質特性が問題とされて、貯蔵環境特に高温多湿条件下に凝集を起すことなく正常な粉体形状を保つ耐ブロッ

なる所であつて、帯電性を補強しまた帯電極性を制御する荷電制御剤が実用に供される。

正電荷を与える荷電制御剤としては、油溶性ニグロシン染料(特公昭41-2427号等)、第4級アンモニウム塩(米国特許3,565,854号、特開昭60-169857号等)、ポリアミン樹脂(特公昭53-13284号等)があり、また負電荷を与えるものとしては各種染料(特公昭41-6397号、同43-27598号、同51-29827号等)、金属錯体染料(特公昭45-26478号、特開昭57-104940号、同59-78361号等)がある。

しかしこれらの荷電制御剤は殆どのものが有色であり、カラー電子写真用として不適合であるので、実質的に無色のものが探索され、特公昭55-42752号、特開昭57-104940号、同57-111541号、同59-78361号、同60-169857号等に紹介されている。

しかしながら一般に荷電制御剤はトナー樹脂との相溶性が悪く、トナーの保存性を劣化させ、帯電にむらを生じ且つ使用中に微粉の発生を招き易い等、未だ満足すべき荷電制御剤はえられていない。

キング性、現像に於る微粉化もしくは微粉放出を招く摩擦、摩耗、衝撃に対する耐崩壊性、感光体或はキャリアへのトナー付着(フィルミング)を起さない離型性ないしは非粘着性、更に定着に於て熱ローラに残留するトナーが後続の転写紙に転着するオフセット現象を避ける耐オフセット性等を備え良質な画像を提供できることが要求される。

これらの物性的な粒質特性に対応して、トナー粒子樹脂に於てカルボキシ基を導入した重合体を多価金属イオンでイオン架橋を施し耐ブロッキング性、耐オフセット性及び定着温度の許容幅を広げる提案がされている(特開昭57-178250号、同61-110155号及び同61-110156号等)。

しかしながら粒質特性に関する前記性向は互に相反的であることが多く、更に現像特性及び定着特性を包括した総合的対応が必要となっている。

【発明の目的】

本発明の目的は：

- (1) 現像特性に於て帯電量の立上りが早く、且つ帯電量分布が狭く、現像剤搬送体面上で均一

な帯電性を示し、

(2) 定着特性に於て低温定着性がよく且つ耐オフセット性の良好な、

(3) 粒質特性のよい

静電潜像現像トナーを提供することにある。

【発明の構成及び作用効果】

前記した本発明の目的は、静電潜像現像剤に於て、トナー粒子樹脂の主成分重合体が低分子量成分と高分子量成分の2群に分たれる分子量分布を有し、少くとも前記低分子量成分の重合体はカルボキシ基を含み多価金属イオンを介して架橋されており、更にトナー粒子樹脂に帯電序列に於て負電荷を与える塩基性有機酸金属錯体を含有することを特徴とする静電潜像現像トナーによって達成される。

本発明の現像剤を構成するトナーに含有される樹脂としては、重合体成分中に存在するカルボキシ基と多価金属化合物とを反応させて得られる樹脂を用いる。

前記トナーに含有される樹脂は、少くとも低分子量成分を少くとも金属イオン結合により架橋して、強靱とすることにより、フィルミングの要因である微粉の発生を抑制できる。

前記トナーの主成分樹脂の重合体を得るための単量体としては、スチレン系単量体、メタクリル酸等のアクリル酸、エステル系単量体の中から選ばれる少くとも一種を必須成分とする重合体であることが好ましい。またカルボキシ基を有する重合体を得るには、上記単量体の他に、アクリル酸(メタクリル酸等を含む)及びその誘導体から選ばれる単量体を共重合すればよい。共重合するカルボキシ基を有する好ましい単量体としては、水酸基を有するアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル及びその誘導体とジカルボン化合物とのエステル化反応によって得られる構造の半エステル化合物である。

上記のように主鎖構成に影響の少ない位置にカルボキシ基が導入されていると、化学構造の立体障害が小さくなり多価金属化合物との反応が効率よく進行し、本発明の目的を達成するための有効な

分子量成分と高分子量成分の少なくとも2群に分けられる分子量分布を有し、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)により測定された分子量分布曲線において、低分子量成分側の極大値が $1 \times 10^3 \sim 2 \times 10^4$ 、高分子量側で $1 \times 10^5 \sim 2 \times 10^6$ の少なくとも二つの極大値を有することが好ましい。このような設計を行なうことにより、より低温にて定着が可能となり、また熔融時の弾性率を高くできることにより耐オフセット性をさらに向上することができる。同時に耐ブロッキング性も併せて良好とすることができる。さらに高分子量成分により樹脂を強靱にすることができて、キャリアや感光体との衝突による微粉の発生を抑制して、キャリアや感光体表面の汚染を防止できる。

多価金属化合物と反応してイオン結合を生成するためのカルボキシ基の導入に際しては、少くとも前記低分子量成分にカルボキシ基が導入されていればよい。キャリア粒子や感光体表面との衝突によるトナー成分からでる微粉は、主に低分子量の比較的多い成分に起因するため、このよう

イオン結合を生成し、良好な架橋構造とすることができる。

前記スチレン系単量体としては、例えばスチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、 α -メチルスチレン、p-エチルスチレン、2,3-ジメチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、p-n-ブチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-n-ヘキシルスチレン、p-n-オクチルスチレン、p-n-ノニルスチレン、p-n-デシルスチレン、p-n-ドデシルスチレン、p-メトキシスチレン、p-フェニルスチレン、p-クロルスチレン、3,4-ジクロルスチレンなどを挙げることができる。これらの中でもスチレンが特に好ましい。

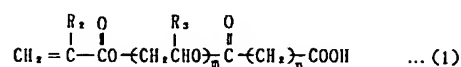
トナー用樹脂はトナー製造時に適度の粉碎性を有することが必要であり、共重合体中のスチレン成分の含有率が30重量%以下では粉碎性が低下する傾向があるので該含有率は通常30重量%以上、好ましくは40重量%以上とされ、上限は一般に95重量%であることが好ましい。

前記アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルとしては、例えばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸-2-クロルエチル、アクリル酸フェニル、 α -クロルアクリル酸メチルなどのアクリル酸エステル類；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル等のメタクリル酸エステルなどを挙げるができる。

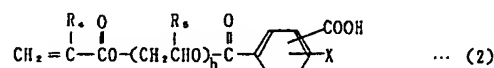
前記半エステル化合物を形成するカルボキシ基含有化合物としては、例えばマロン酸、こはく酸、グルタル酸などの脂肪族ジカルボン酸化合物もし

ただし、前記一般式中、Lは分子鎖中にエステル結合を有する炭素数3以上の2価の結合基を表し、置換基を有してもよい。R₁は水素原子またはメチル基を表わす。

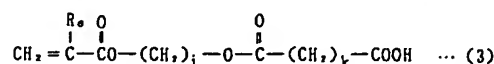
更に好ましい化合物として次の式(1)~(4)で示すことができる。



ただし、式中、R₁、R₂は水素原子またはメチル基を表わし、mは1~14、nは0~8を表わす。



ただし、式中R₁、R₂はH又はCH₃、hは1~14の整数を表わし、Xは水素原子、ハロゲン族元素、低級アルキル基、アルコキシ基を表わす。

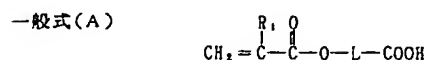


くはフタル酸などの芳香族ジカルボン酸化合物が挙げられ、水酸基を有するアクリル酸もしくはメタクリル酸の誘導体とのエステル化反応により半エステル化合物を得ることができる。

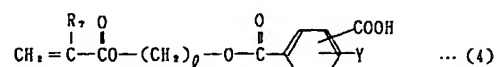
上記ジカルボン酸化合物はハロゲン族元素、低級アルキル基、アルコキシ基等によって水素原子が置換されていてもよく、又酸無水物であってもよい。

そして上記水酸基含有アクリル酸もしくはメタクリル酸の誘導体としては、アクリル酸もしくはメタクリル酸にエチレンオキシド、プロピレンオキシド等のアルキレンオキシドを1モル又は2モル以上付加せしめたものでもよく、或いはアクリル酸もしくはメタクリル酸にプロピレングリコール等の二価アルコールをエステル化反応させたヒドロキシアルキルエステルであってもよい。

前記好ましい半エステル化合物は、次の一般式(A)で示すことができる。



ただし、式中、R₁はH又はCH₃、jは3~6の整数、kは0~8の整数を表わす。



ただし、式中、R₁はH又はCH₃、lは3~6の整数、YはH、ハロゲン族元素、低級アルキル基又はアルコキシ基を表わす。

前記式(1)~(4)で示される半エステル化合物の中でも式(1)で示されるものが好ましい。

前記式(1)で示される半エステル化合物としては、例えばこはく酸モノ(メタ)アクリロイルオキシエチルエステル、こはく酸モノ(メタ)アクリロイルオキシプロピルエステル、グルタル酸モノ(メタ)アクリロイルオキシエチルエステル、フタル酸モノ(メタ)アクリロイルオキシエチルエステル、フタル酸モノ(メタ)アクリロイルオキシプロピルエステルなどが挙げられる。

前記スチレン系単量体、アクリル酸エステル系単量体、メタクリル酸エステル系単量体および水

酸基を有するアクリル酸もしくはメタクリル酸系誘導体とジカルボン酸化合物とのエステル化反応によって得られる半エステル化合物とから得られる重合体は、その単量体単位の含有割合として、前記スチレン系単量体が30～95重量%、好ましくは40～95重量%であり、アクリル酸エステル系単量体もしくはメタクリル酸エステル系単量体が70～5重量%、好ましくは5～50重量%であり、前記半エステル化合物が0.5～30重量%、好ましくは1～20重量%であるのが望ましい。

前記アクリル酸エステル系単量体もしくはメタクリル酸エステル系単量体の含有量が、70重量%よりも多く、あるいは前記半エステル化合物の含有量が0.5重量%よりも少なくなると、高温定着時における耐オフセット性が悪化することがあり、また、耐ブロッキング性、耐可塑性が低下することがある。

本発明のトナー樹脂に含有される前記カルボキシ基を有する重合体と反応させる前記多価金属化合物の金属元素としては、Cu、Ag、Be、Mg、Ca、

ときには、仕込んだ半エステル化合物1モルに対して0.1～1モルで十分である。

この多価金属化合物と前記重合体とを反応させるには、例えば溶液重合法により重合して得た前記重合体を含有する溶液に、前記金属化合物あるいは前記金属化合物を分散した溶液を混合し、昇温して約1～3時間かけて脱溶剤を行ない、系内の温度が150～180℃程度に達した状態で1時間以上この温度に維持して反応を完結させるのが良い。場合によっては、前記重合を開始する以前に金属化合物を溶剤と共に反応系内に存在させても良く、また脱溶剤して得られた前記重合体と前記多価金属化合物とをロールミル、ニーダ、押出機などを使用して熔融混練してもよい。

かくして得られる前記重合体と多価金属化合物とが反応して得られる樹脂は、重合体成分に含有されているカルボキシ基と金属原子とがイオン結合して、このイオン結合により一種の架橋構造が現出している。このイオン結合は共有結合などに比較してはるかにゆるやかな結合である。

Sr、Ba、Zn、Cd、Al、Ti、Ge、Sn、V、Cr、Mo、Mn、Fe、Ni、Co、Zr、Se、などが挙げられる。

これらの各種の元素の中でもアルカリ土類金属(Be、Mg、Ca、Sr、Ba)および亜鉛族元素(Zn、Cd)が好ましく、特にMgおよびZnが好ましい。

これら多価金属化合物としては、例えば前記各種の元素の弗化物、塩化物、塩素酸塩、臭化物、沃化物、酸化物、水酸化物、硫化物、亜硫酸塩、硫酸塩、セレン化物、テルル化物、窒化物、硝酸塩、りん化物、ホスフィン酸塩、りん酸塩、炭酸塩、オルトけい酸塩、酢酸塩、しょう酸塩、メチル化物およびエチル化物などの低級アルキル金属化合物などが挙げられる。これらの中でも、酢酸塩及び酸化物が好ましい。

前記多価金属化合物の添加量は、重合体を構成する単量体の種類およびその量により相違して一概に言うことができないが、例えば重合体が、前記スチレン系単量体、前記(メタ)アクリル酸エステル系単量体および前記半エステル化合物とで低分子量成分および高分子量成分が構成されている

前記トナー主成分樹脂の重合体分子量分布に於て低分子量成分の分子量分布の極大値が前記範囲よりも小さいと耐ブロッキング性が悪化することがあり、また前記範囲よりも大きいと定着性が低下することがある。また前記高分子量成分の分子量分布の極大値が前記範囲よりも小さいと、耐オフセット性、耐久性、耐高温多湿性が悪化することがあり、前記範囲よりも大きいと定着性が悪化することがある。

さらに分子量分布の観点から言うと、低分子量成分と高分子量成分とからなる重合体の分子量分布としては、重量平均分子量(Mw)/数平均分子量(Mn)(以後Mw/Mnと標記する)の値が3.5以上、好ましくは4.0～40であるのが望ましい。

分子量分布が低分子量部分と高分子量部分とに双峰分布をなす前記樹脂は、さらに高分子量成分の含有量が樹脂全体の15%以上、特に15～50重量%であることが好ましい。高分子量成分の含有量が15重量%よりも少ないと、耐オフセット性や耐久性の低下を生じることがある。

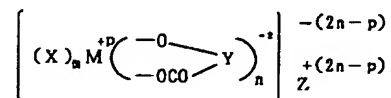
本発明における樹脂は、前述のような分子量双峰分布を有するものであればどのような製造方法によるものであっても良い。例えば、重合により高分子量成分か低分子量成分のいずれか一方の重合体成分を先ず生成させる第1段目の重合を行ない、次いで、この生成した一方の重合体成分を、他方の重合体成分を構成する重合体を与える単量体に溶解させて第2段目の重合を行なうことにより他方の重合体成分を生成させ、結果として分子量双峰分布を有する重合体を得ることができる。このように二段重合により得られる重合体は、低分子量成分と高分子量成分とが、分子レベルで均一に混合してなるものと推定される。

この二段重合は、例えば溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法などにより行なうことができるが、中でも、溶液重合法が好ましい。

一方、分子量が双峰分布になっている重合体は、低分子量の重合体成分と高分子量の重合体成分とを混合しても得ることができるが、混合により得た双峰分布の重合体は、分子レベルでは、均一に

一般式〔1〕で表される化合物であることが好ましい。

一般式〔1〕



式中、Xは中性配位子、mはその配位数である。
 $-O-Y-OCO-$ はサリチル酸またはオキシナフトエ酸から導かれる二座配位子であってnはその配位数であって2以上が好ましい。この場合Yは同じでも異なってもよい。Yは置換基を有してもよい。該置換基としてはアルキル基、ハロゲン原子等が挙げられる。またXはYに比べて比較的小さな中性分子であることが好ましく、アコ分子或はアンミン分子等が挙げられるがアコ分子であることが実用的である。またm+nは+p価の中心金属イオン M^{+p} の配位座数を満して定められる整数値をとる。

中心金属イオンの配位座数は4, 6もしくは8

混合されていないことがあるので、本発明における重合体としては、前記二段重合法により得られるものが特に好ましい。

さらに、本発明におけるトナー樹脂は、ガラス転移点が50～80℃であり、またその低分子量成分のガラス転移点が50℃以上、好ましくは55℃以上であり、また高分子量成分が85℃以下であり、好ましくは80℃以下であるのが望ましい。

ガラス転移点の調整によって耐ブロッキング性を改善することができるからである。なお、ガラス転移点の調整は、単量体の種類を適宜に選択することによって容易に調整することができる。

さらにまた、本発明における前記トナー樹脂は、本発明の目的を阻害しない範囲で、その分子鎖中に、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、塩化ビニル、エチレンなどの単量体単位が含まれていても良いし、前記モノマの重合体がブレンドされていても良い。また、ポリエステル樹脂やエポキシ樹脂が含まれていてもよい。

次に本発明に係る塩基性有機酸金属錯体は下記

であって、該金属原子としては、4配位4面体結合をするB, Zn, Cd, Al, Mg、平面結合をするCo, Ni, Pd, Pt, Au, Cu、6配位8面体結合をするCr, Co, Ni, Fe, Mn, Ti, Pd, Pt, Sn、8配位するZr, Mo、Yが挙げられるが好ましくはCo, Ni, Fe, Cr及びZnである。

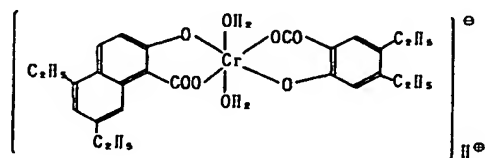
またZは対イオン群をなし2個以上の時は同じでも異なってもよい。Zとしては水素、アンモニウム基、アルカリ金属原子が挙げられるが水素が好ましい。

また前記の塩基性有機酸金属錯体は400～700nmの波長域での吸光度が0.4以下であることが好ましい。

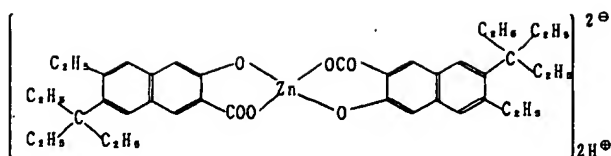
次に該錯体の具体的例を示す。

例示錯体系化合物

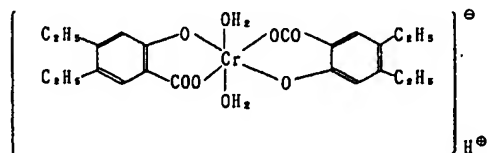
錯体 1



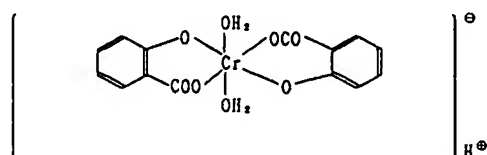
錯体 2



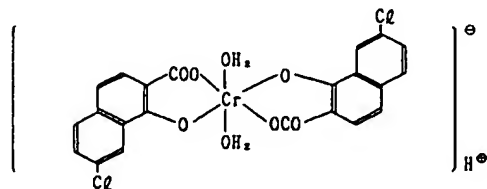
錯体 3



錯体 4



錯体 5



て異なるけれども、トナー樹脂に対して0.1~20wt %、好ましくは0.3~10wt %である。

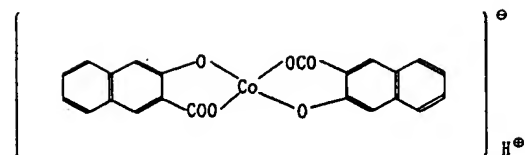
該錯体を適量添加することによってトナーに添加する着色顔料に基因する帯電性のバイアスを補償し、所定の帯電性をトナー粒子に与えることができ、従って画質制御、装置仕様に関し甚だ好都合となる。

またトナーの帯電量をQ、併用するキャリア量をMとすると、Q/Mの値を高めることができ帯電量の立上りが良好となり、効率向上に伴いトナー飛散が低減し、且つトナーの最大帯電容量に対する帯電率(%)の前記Q/Mに関する分布幅が狭くなることによって鮮明な画質とすることができる。

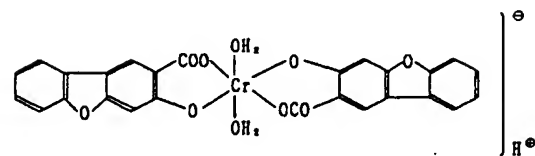
尚該錯体は公知の方法で合成することができ、更に特開昭53-127726号、同57-104940号記載の方法が参照される。

本発明のトナーは、以上のような特定の樹脂中に着色剤を含有して成るものであるが、更に必要に応じて樹脂中に磁性体、特性改良剤を含有して

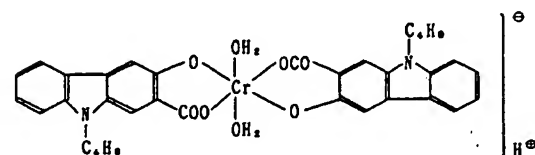
錯体 6



錯体 7



錯体 8



前記塩基性有機酸金属錯体のトナー粒子への添加量はトナー樹脂の種類或はキャリアを併用するか否かまたトナーを着色する顔料の種類、量によ

もよい。

着色剤としては、カーボンブラック、ニグロシン染料(C.I.No.50415B)、アニリンブルー(C.I.No.50405)、カルコオイルブルー(C.I.No.azoic Blue 3)、クロムイエロー(C.I.No.14090)、ウルトラマリブルー(C.I.No.77103)、デュボンオイルレッド(C.I.No.26105)、キノリンイエロー(C.I.No.47005)、メチレンブルークロライド(C.I.No.52015)、フタロシアニンブルー(C.I.No.74160)、マラカイトグリーンオキザレート(C.I.No.42000)、ランプブラック(C.I.No.77268)、ローズベンガル(C.I.No.45435)、これらの混合物、その他を挙げることができる。これら着色剤は、十分な濃度の可視像が形成されるに十分な割合で含有されることが必要であり、通常樹脂100重量部に対して1~20重量部程度である。

前記磁性体としては、フェライト、マグネタイトを始めとする鉄、コバルト、ニッケルなどの強磁性を示す金属若しくは合金又はこれらの元素を含む化合物、或いは強磁性元素を含まないが適当

な熱処理を施すことによって強磁性を示すようになる合金、例えばマンガン—銅—アルミニウム、マンガン—銅—錫などのマンガンを銅とを含むホイスラー合金と呼ばれる種類の合金、又は二酸化クロム、その他を挙げることができる。これらの磁性体は平均粒径0.1~1ミクロンの微粉末の形で樹脂中に均一に分散される。そしてその含有量は、トナー100重量部当り1~70重量部、好ましくは10~50重量部である。

前記特性改良剤としては、定着性向上剤に、例えばポリオレフィン、脂肪酸金属塩、脂肪酸エステルおよび脂肪酸エステル系ワックス、部分けん化脂肪酸エステル、高級脂肪酸、高級アルコール、流動または固形のパラフィンワックス、ポリアミド系ワックス、多価アルコールエステル、シリコンワニス、脂肪族フロロカーボンなどを用いることができる。特に軟化点（環球法JIS K 2531）が60~150℃のワックスが好ましい。

更に本発明のトナーは、流動性向上剤等の無機微粒子を混合して用いることが好ましい。

いずれでもよいが、 SiO_2 を85重量%以上含むものが好ましい。

これらシリカ微粉末の具体例としては、種々の市販のシリカがあるが、表面に疎水性基を有するものが好ましく例えばAEROSIL R-972、R-974、R-805、R-812（以上アエロジル社製）、タラノックス500（タルコ社製）等が挙げられる。その他シランカップリング剤、チタンカップリング剤、シリコンオイル、側鎖にアミンを有するシリコンオイル等で処理されたシリカ微粉末などが使用可能である。

本発明に係るトナーの好適な製造方法の一例を挙げると、まず、バインダの材料樹脂もしくはこれに必要な応じて着色剤等のトナー成分を添加したものを、例えば、エクストルージにより熔融混練し、冷却後ジェットミル等により微粉砕し、これを分級して、望ましい粒径のトナーを得ることができる。あるいはエクストルージにより熔融混練したものを熔融状態のままスプレードライヤ等により噴霧もしくは液体中に分散させることによ

本発明において用いられる前記無機微粒子としては、一次粒子径が $5\mu\text{m}$ ~ $2\mu\text{m}$ であり、好ましくは $5\mu\text{m}$ ~ $500\mu\text{m}$ である粒子である。またBET法による比表面積は $20\sim 500\text{m}^2/\text{g}$ であることが好ましい。トナーへ混合される割合は0.01~5wt%であり好ましくは0.01~2.0wt%である。このような無機微粉末としては例えば、シリカ微粉末、アルミナ、酸化チタン、チタン酸バリウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、酸化亜鉛、硅砂、クレイ、雲母、硅藻土、酸化クロム、酸化セリウム、ベンガラ、三酸化アンチモン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭化硅素、窒化硅素などが挙げられるが、シリカ微粉末が特に好ましい。

ここでいうシリカ微粉末は $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 結合を有する微粉末であり、乾式法及び湿式法で製造されたもののいずれも含まれる。また、無水二酸化硅素の他、硅酸アルミニウム、硅酸ナトリウム、硅酸カリウム、硅酸マグネシウム、硅酸亜鉛など

り望ましい粒径のトナーを得ることができる。

本発明の画像形成方法としては上記のような特定のトナーを用いて現像剤を調製しそれを用いて常用の電子写真複写機により潜像の形成及び現像を行い、得られたトナー像を転写紙上に静電転写した上加熱ローラの温度を一定温度に設定した加熱ローラ定着器により定着して複写画像を形成する。

本発明に係るトナーは、転写紙上のトナーと加熱ローラとの接触時間が1秒以内特に0.5秒以内であるような定着を行う際に特に好ましく用いられる。

本発明におけるキャリアとしては磁性体材料が好ましく、磁場によってその方向に強く磁化する物質、例えばフェライト、マグネタイトをはじめとして鉄、ニッケル、コバルトなどの強磁性を示す金属、あるいはこれらの金属を含む合金または化合物、強磁性元素を含まないが適当に熱処理することによって強磁性を示すようになる合金、例えばマンガン—銅—アルミニウムもしくはマンガ

シー銅一銅などのホイスラー合金とよばれる種類の合金または二酸化クロム等が使用できる。

フェライトとは、ここでは鉄を含有する磁性酸化物を総称しており、 $MO \cdot Fe_2O_3$ (Mは2価の金属)の化学式で示されるスピネル型フェライトに限定しない。フェライトは含有金属成分の組成を変えることにより種々の磁気特性が得られるために、本発明の目的に合ったキャリアを得るのに特に好ましい。また、フェライトは酸化物であるため、その比重が鉄粉やニッケル粉等の金属粉より小さくて軽量であるから、トナーとの混合、攪拌が容易になり、均一なトナー濃度や帯電量を実現する上で好適である。しかも、フェライトは、鉄粉、ニッケル粉、コバルト粉等に比べて電気抵抗が大きいため ($10^8 \sim 10^{11} \Omega \text{cm}$)、現像ギャップに高いバイアス電界が印加される現像方法に十分使用可能なキャリアを実現できるという長所を有する。

前記フェライトは、外部磁場1000 Oe下における飽和磁化が10~40emu/g、保磁力が0.1~100

の重量平均粒径はコールタカウンタ (コールタ社製) で測定された値であり、キャリア粒子の重量平均粒径は、顕微鏡により各粒子の粒径を実測して求められた値である。

また、粒子の固有抵抗(抵抗率)は、粒子を0.50 cm³の断面積を有する容器に入れてタッピングした後、詰められた粒子上に1 kg/cm²の荷重をかけて厚さを1 mm程度とし、荷重と底面電極との間に10³~10⁵ V/cmの電界を発生させてそのとき流れる電流値から求められる。

上述のトナーとキャリアの混合比は、トナー濃度(現像剤に占めるトナーの重量比)が1~40wt%、好ましくは1.5~25wt%に設定するのが適当である。

本発明においてガラス転移点とは、示差走査熱量計「低温DSC」(理学電気社製)を用い、昇温速度10℃/分で測定した際に、ガラス転移領域におけるDSCサーモグラムのガラス転移点以下のベースラインの延長線と、ピークの立上がり部分からピークの頂点までの間での最大傾斜を示す接

Oeであることが好ましく、また抵抗率が $1 \times 10^8 \sim 1 \times 10^{11} \Omega \text{cm}$ 、比重が4.0~5.5、空隙率が1.0~10%が好ましい。

本発明において、さらに好ましい画像を得るために、トナー粒径(重量平均)は20 μm未満、特に15~1 μmの範囲であることが望ましい。

15 μmを超える場合高解像力ですぐれた階調再現性が得られにくく、特に20 μm以上で細字の解像力が低下する。又1 μm未満では、かぶり、トナーの飛散が発生して鮮明な画像が得られない。

本発明におけるキャリアは、解像力や階調再現性を向上させるため、好ましくは球状であり、重量平均粒径が200 μm以下、特に5 μm以上100 μm以下のものが好適である。ここでキャリア粒子径が100 μm、特に200 μmを超えると現像性が悪くなり、画質が低下する。又5 μm未満だと現像剤の現像性、摩擦帯電性、流動性等が悪くなり、かつキャリア飛散が生じ易くなる。

なお、本発明でいうトナー及びキャリアの粒径、又は平均粒径は重量平均粒径を意味し、該トナー

線との交点の温度をガラス転移点と定めたときの値をいう。

また吸光度は、花王社製(ポリエステル)樹脂100部に対して、塩基性有機酸金属錯体10部入れ、メチルエチルケトン100gに対して、10g入れ、ガラスビーズと共に攪拌させた。これを金属板上に20 μmの厚さに塗って、これをはがして、日立社製330型分光器で吸光度を測定する。

重合体における数平均分子量 M_n 及び重量平均分子量 M_w の値は種々の方法によって測定することができ、測定方法によって若干の変動がある。

本明細書においては、 M_n 及び M_w を下記の測定法によって得られる値と定義する。

すなわち、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィ(GPC)によって以下に記す条件で重量平均分子量 M_w 及び数平均分子量 M_n を測定する。温度40℃において、溶媒(テトラヒドロフラン)を毎分1.2 mlの流速で流し、濃度0.2 g/20 mlのテトラヒドロフラン試料溶液を試料重量として3 mg注入し測定を行う。試料の分子量測定にあたっては、

当該試料の有する分子量が数種の単分散ポリスチレン標準試料により作成された検量線の分子量の対数とカウント数が直線となる範囲内に包含される測定条件を選択する。

なお、測定結果の信頼性は、上述の測定条件で行ったNBS 706ポリスチレン標準試料が、

重量平均分子量 $M_w = 28.8 \times 10^4$

数平均分子量 $M_n = 13.7 \times 10^4$

となることにより確認することができる。

また、用いるGPCのカラムとしては、前記条件を満足するものであるならばいかなるカラムを採用してもよい。具体的には、例えばTSK—GEL、GMH。(東洋曹達社製)等を用いることができる。

【実施例】

次に具体的に本発明の実施事例を挙げて説明する。

(樹脂の合成)

合成例—1

2ℓのセパラブルフラスコにトルエン400mlを入

この樹脂(1)の分子量分布を、東洋曹達(株)製のHLC—802 URで測定したところ、この樹脂(1)は、 4.4×10^5 と 7.2×10^3 とに極大値を有して、分子量に関し双峰分布であった。

比較合成例(1)

酸化亜鉛8gを使用しなかった外は、前記合成例1と同様にして、樹脂(2)を製造した。

この樹脂(2)は、前記合成例1と同様にしてその分子量分布を調べたところ、 3.8×10^5 と 7.0×10^3 とに極大値を有していた。

(現像剤の調合)

実施例 1

(トナー)

「合成例1の樹脂(1)

カーボンブラック モーガルL

(キャボット社製) 10部

「例示錯体 1

重量

100部

2部

上記処方組成物を混合、熔融混練後、粉砕、分級し、50wt%平均粒径 $12\mu m$ のトナー粒子を調製した。

れ、フラスコ内の空気を窒素に置換した。

その後、フラスコ内のトルエンを加熱してこれを還流した。

次いでフラスコ内に、スチレン190g、n-ブチルアクリレート50gおよび過酸化ベンゾイル1.0gを入れて、還流下に12時間かけて第1段目の重合反応を行ない、高分子量の重合体成分を製造した。

12時間の経過後に、前記フラスコ内に、スチレン172g、n-ブチルアクリレート50g、モノアクリロイルオキシエチルサクシネート70gおよび過酸化ベンゾイル7gの混合物を、3時間かけて滴下しながら2段目の重合反応を行なった。

前記混合物の滴下終了後に、さらに1時間かけて還流温度で第2段目の重合反応を継続して、低分子量の重合体成分を製造した。その後、前記フラスコ内に酸化亜鉛8gを添加して1時間攪拌した。

その後、減圧下に溶剤であるトルエンを留去してカルボキシル基含有の側鎖を有する重合体と酸化亜鉛との反応生成物である樹脂(1)を得た。

(キャリア)

球形の銅—亜鉛系フェライトのキャリア。
粒径 $80\mu m$ 。

上記のトナーとキャリアを重量比4:96で混合し現像剤を調合した。

比較例(1)—1

実施例1のトナー処方から例示錯体1を除き他は同様に調合した現像剤。

比較例(1)—2

実施例1のトナー樹脂(1)を比較合成例(1)で得られた樹脂(2)に代えた現像剤。

実施例 2

(トナー)

「樹脂(1)

銅フタロシアニン

「例示錯体 2

重量

100部

7.5部

2部

実施例1と同条件の処理を行い、50wt%平均粒径 $12\mu m$ のトナーをえた。

(キャリア)

球形の銅—亜鉛系フェライトキャリア。

上記トナー 4 wt%、キャリア 96 wt% 組成の現像剤を調合した。

比較例(2)ー1

実施例2から例示錯体2を除き他は同様とした現像剤。

比較例(2)ー2

実施例2のトナー樹脂(1)を樹脂(2)に代えた現像剤。

実施例 3

(トナー)	重量
┌ 樹脂(1)	100部
アゾ系赤色顔料	6部
└ 例示錯体3	2部

トナー及びキャリアの調製条件並びに現像剤の調合は実施例1と同条件とした現像剤。

比較例(3)ー1

実施例3のトナー処方から例示錯体3を除き他は同一の現像剤。

比較例(3)ー2

実施例3のトナー樹脂(1)を樹脂(2)に代えた
観察した。

その結果を第1表に示した。

更に実施例4～6によって錯体の添加量とMTFの関係を求め、第1図に示した。

尚MTFは、10本/mmのチャートの複写画像をマイクロデンシトメータで読取り、そのD_{max}及びD_{min}を用い下記式で定義される。

$$M T F = \frac{D_{max} - D_{min}}{D_{max} + D_{min}}$$

定着性：

150、160及び180℃の設定温度下での定着ローラにより定着された画像を、こすり試験機で一定荷重をかけてこすり、マイクロデンシトメータで、画像の残存率を測定し、定着の成否を判断した。

○：150℃で定着

△：160℃

×：180℃

耐オフセット性：

定着ローラを温度変化し、転写紙白地部分への

現像剤。

実施例4～6

実施例1のトナー処方に於て例示錯体1の量を下記の通りに変更し、トナー、キャリアの調製条件及び現像剤の調合条件は実施例1と同様として現像剤をえた。尚錯体1の添加量のシリーズとして比較例(1)ー1及び実施例1を併記した

錯体1(部/樹脂(1)100部)

比較例(1)ー1	0部
実施例 4	1部
実施例 1	2部
実施例 5	3部
実施例 6	5部

上記の現像剤を用いて電子写真複写機「U-Bix1800」(小西六写真工業社製)により静電像の形成および現像を行ない、得られたトナー像を転写紙上に転写したうえ加熱ローラ定着器により定着して複写画像を形成する実写テストを行ない、下記の方法により定着性、耐オフセット性、透明性及び耐久性を測定し、画質、トナー飛散について

トナーの転着状況によって目視的に判定した。

○：250℃ 以上で発生

△：230℃

×：200℃

耐久性：

U-Bix1800で5万コピーの画出しを行い、トナー帯電量及び帯電量の立上りの変動に着目して評価した。

○：帯電量、立上り共に変化なし

△：帯電量変化なく、立上りに劣化が若干ある

×：帯電量、立上り共に劣化

画質：

U-Bix1800で10本/mmの細線の連続的画出しを行い、細線の再現の忠実程度を視覚的に判断した。この判断法はトナーの帯電量分布(Q/M)により画質(細線再現性)が変化するので、Q/Mの変化その結果としての画質の変化によるものである。

○：Q/M、画質とも変化なし

△ : Q/M若干広がるが画質の劣化には
到らない

× : Q/M、画質共劣化

透明性:

濃度計によって測定した。

トナー飛散:

目視判定による。

第 1 表

	定着性	耐オフ セット性	透明性	画 質	トナー飛散	耐久性
実施例1	○	○	—	○	○	○
実施例2	○	○	○	○	○	○
実施例3	○	○	○	○	○	○
比較例(1)-1	○	○	—	△	×	△
〃 (1)-2	×	×	—	×	△	△
〃 (2)-1	○	○	○	△	×	△
〃 (2)-2	×	×	○	×	△	△
〃 (3)-1	○	○	○	△	×	△
〃 (3)-2	×	×	○	×	△	△

第1表に明かなように実施例1及び比較例(1)

—1,2に於てはカーボンブラックを着色剤とするために透明性については論議の外であるが、本発明の実施例は比較例に対しすべて優れた結果を示している。また比較例(4)に用いたアゾ系有機金属化合物より透明性に於て有利である。

また添加された鉛体量とMTFとの関係は添加量0に於て示すMTF60%が、添加量がトナー樹脂100重量部に対し2重量部となる付近から飽和し80%に向上する。

【発明の効果】

トナー樹脂の分子量分布を双峰分布とし、またイオン架橋を導入することによって、トナー粒子の粒質特性及び定着特性にまつわる問題に解決の方向を提示し、特定の帯電制御剤を適用することによってカラー化を含んで現像特性向上に有用な手段を提供できた。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明に係る鉛体のトナー樹脂中含有量とMTFとの関係を示すグラフである。

出願人 小西六写真工業株式会社

第 1 図

